

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 6月12日

出 願 番 号
Application Number:

特願2003-168237

[ST.10/C]:

[JP2003-168237]

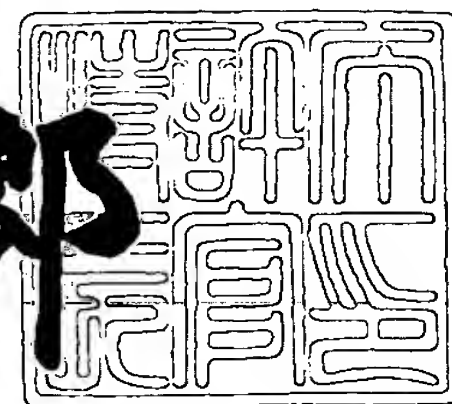
出 願 人
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2003年 6月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3049473

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-232

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 73/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京研究所内

【氏名】 宮本 真

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京研究所内

【氏名】 石井 賢治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京研究所内

【氏名】 則末 泰正

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社
社東京研究所内

【氏名】 大野 大典

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100117891

【弁理士】

【氏名又は名称】 永井 隆

【電話番号】 03-3283-5124

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

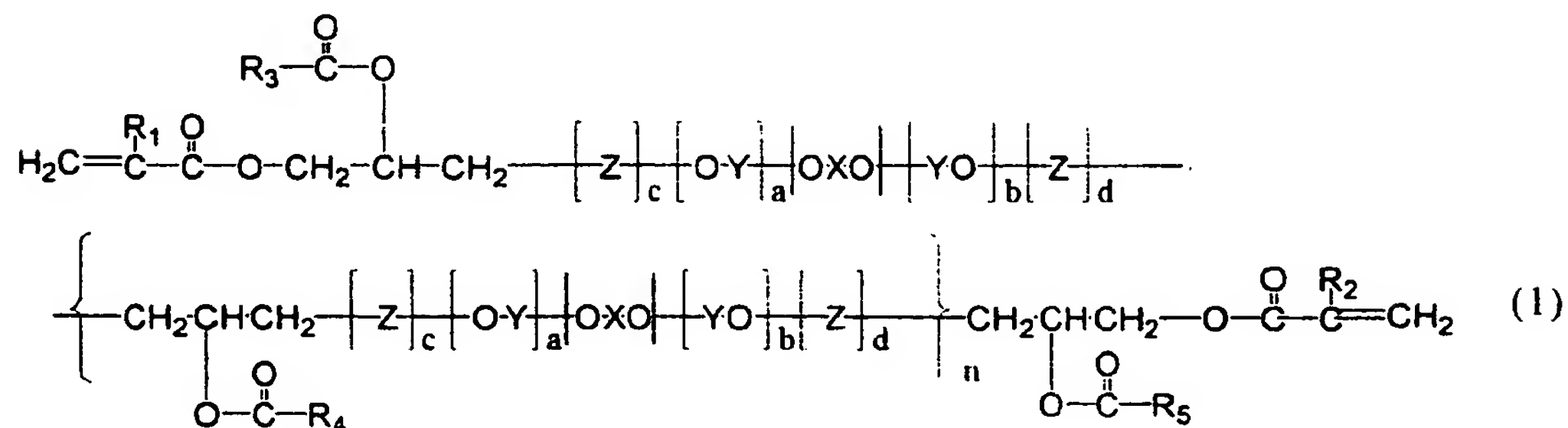
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

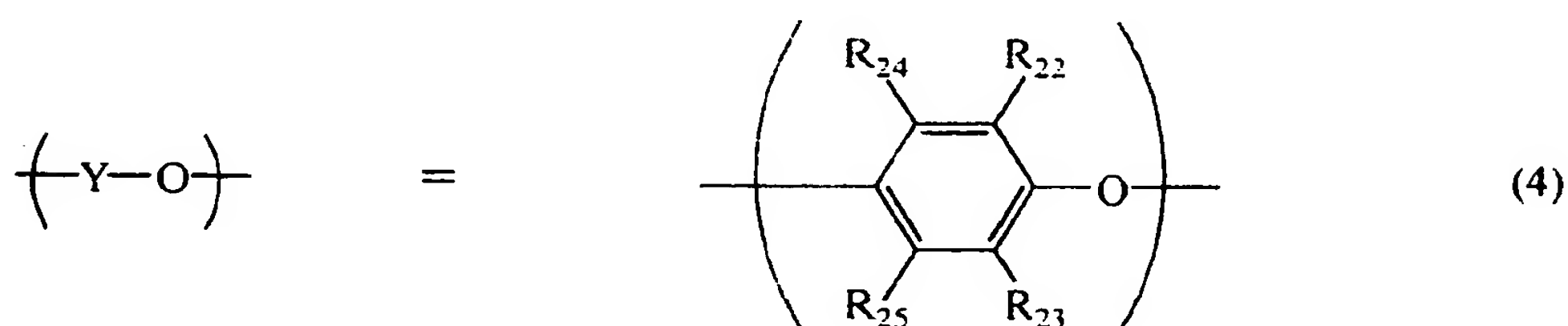
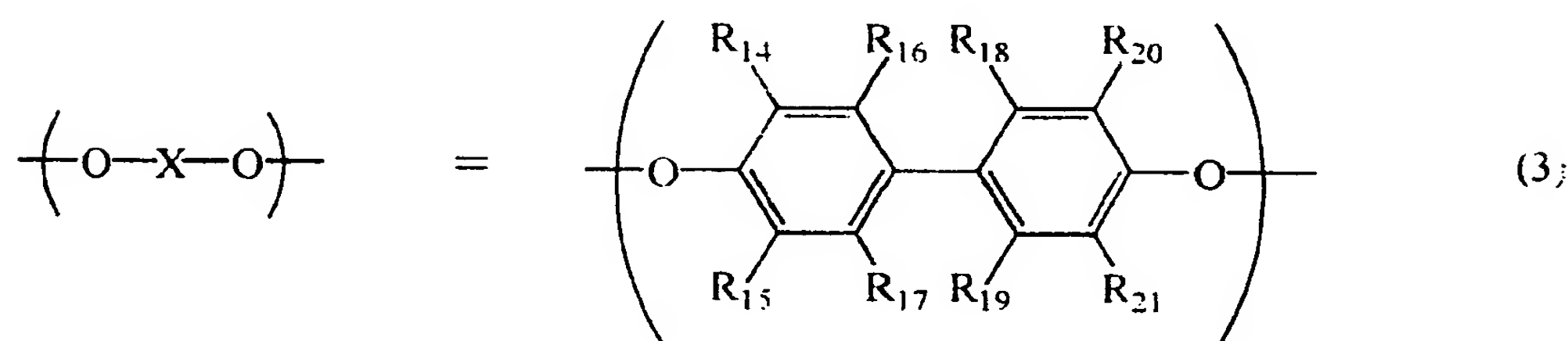
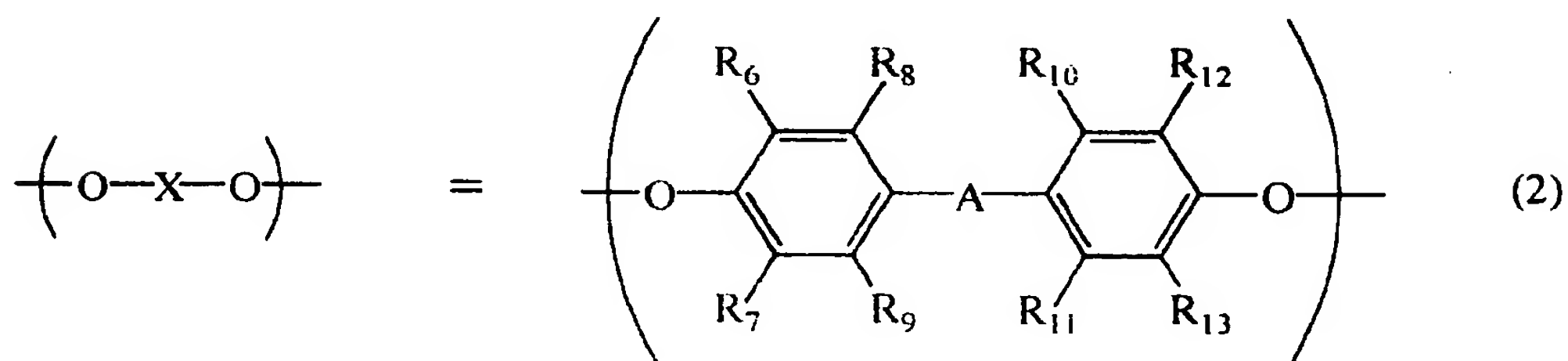
【発明の名称】 (メタ) アクリレート化合物およびその硬化物

【請求項 1】 一般式(1)で示される(メタ)アクリレート化合物

【化 1】



【化 2】

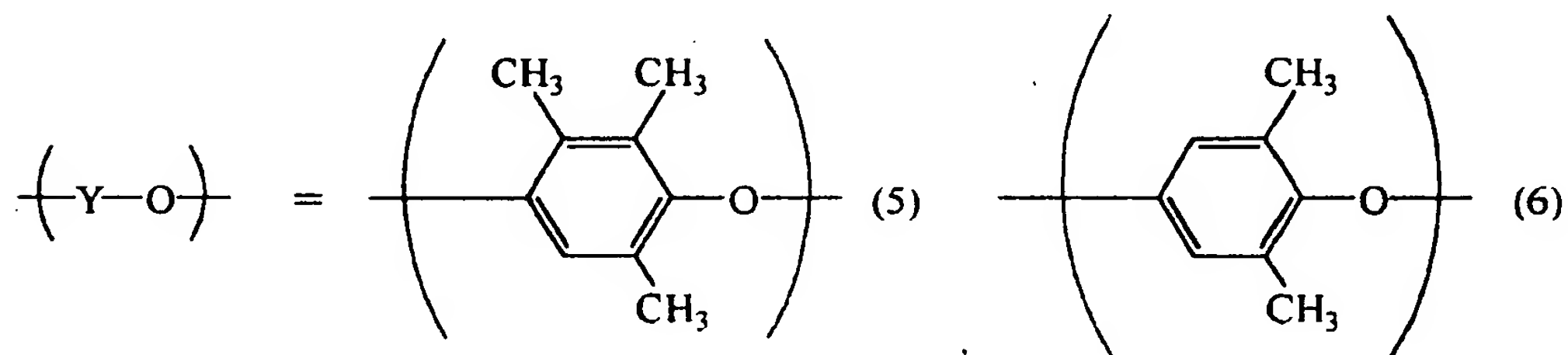


(式中、R1,R2は水素原子またはメチル基を示す。R3,R4,R5は、同一または異なってもよく、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。-(O-X-O)-は構造式(2)あるいは(3)で示され、構造式(2)のAは炭素

数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。構造式(2)はR6,R7,R12,R13は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R8,R9,R10,R11は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。構造式(3)の場合は、R14,R15,R16,R20,R21は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基であり、R17,R18,R19は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。-(Y-O)-は構造式(4)で定義される1種類の構造、または構造式(4)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R22,R23は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R24,R25は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子を含むこともある。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0～30の整数を示す。c,dは、0または1の整数を示す。nは0から10の整数を示す。)

【請求項2】 -(O-X-O)-が構造式(2)、あるいは(3)で示され、-(Y-O)-が構造式(5)あるいは、構造式(6)あるいは、構造式(5)と構造式(6)がランダムに配列した構造を有することを特徴とする請求項1記載の(メタ)アクリレート化合物

【化3】



【請求項3】

-(Y-O)-が構造式(6)で示される構造を有する請求項2記載の(メタ)アクリレート化合物

【請求項 4】

請求項 1 または 2 または 3 に記載の（メタ）アクリレート化合物を含有する硬化性樹脂組成物

【請求項 5】

請求項 4 記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、PPE骨格を有する新規な（メタ）アクリレート化合物およびその硬化物に関し、さらに該化合物を含有する硬化性樹脂組成物ならびにそれらの硬化物に関する。本発明の（メタ）アクリレート化合物は、それ自体を重合させることによってまたは他の不飽和化合物と共重合させることによって、耐熱性および誘電特性に優れた高分子材料を得ることができるものである。また、本発明の（メタ）アクリレート化合物は、光重合開始剤と組み合わせることによって、感光性樹脂組成物とすることもでき、かかる感光性樹脂組成物は、レジスト用樹脂、ビルドアップ配線板用樹脂、液晶表示パネルの封止用樹脂、液晶のカラーフィルター用樹脂、UV塗料、各種コーティング剤、接着剤等の広範な用途に用いることができる。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、（メタ）アクリレート化合物は、感光材料、光学材料、歯科材料、電子材料、各種高分子の架橋剤など、種々の機能性高分子材料の原料として幅広く用いられている。しかしながら、近年これらの応用分野における要求性能の高度化に伴い、機能性高分子材料として求められる物性はますます厳しくなっている。かかる物性として、例えば、耐熱性、耐候性、低吸水性、高屈折率、高破壊靱性、低誘電率、低誘電正接等が求められているが（例えば、特許文献1参照）、これまでのところ、これらの要求物性は必ずしも満足されてきたわけではない。

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】 特開平11-214815号公報

【 0 0 0 4 】

【本発明が解決しようとする課題】

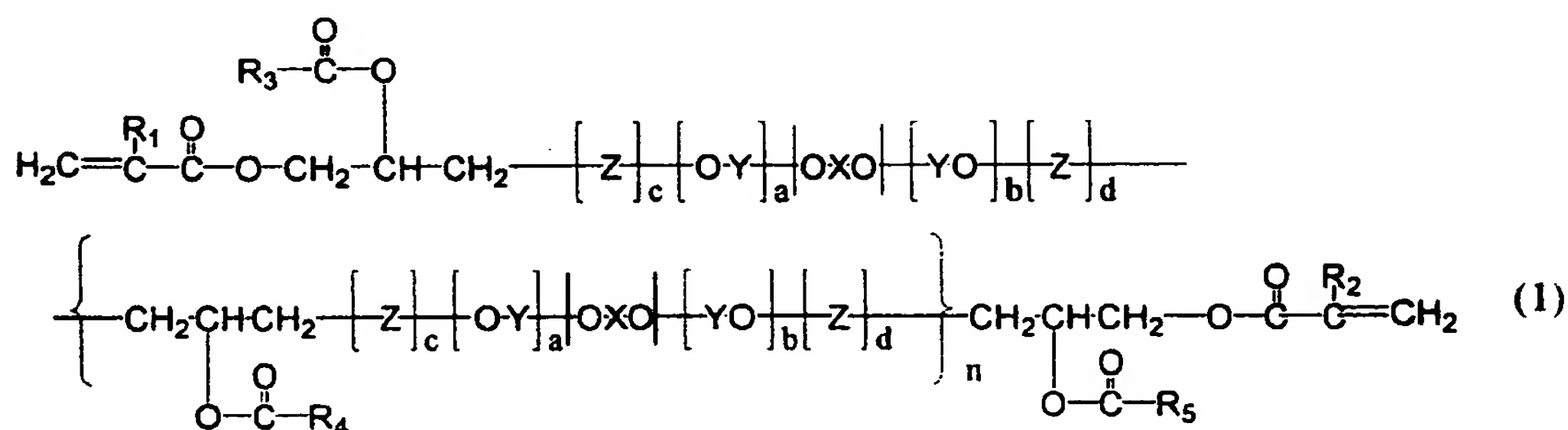
本発明は、優れた耐熱性を有し、低誘電率、低誘電正接である新規な（メタ）アクリレート化合物および硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

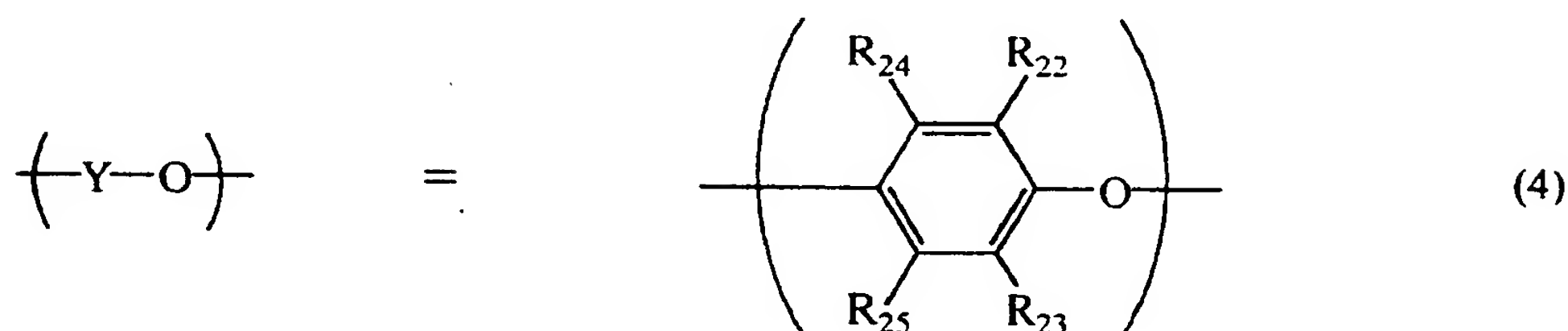
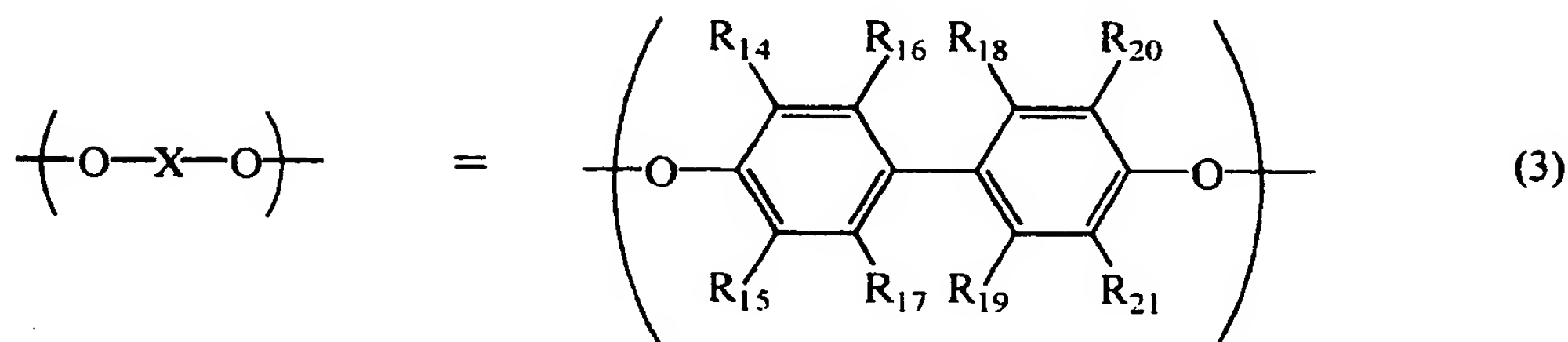
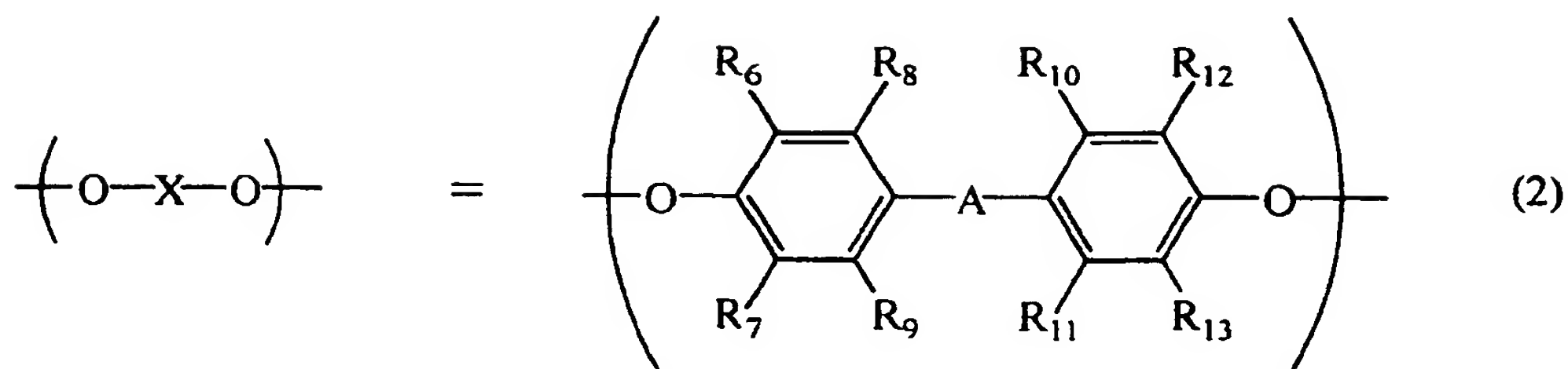
【課題を解決するための手段】

本発明者等は、PPEの優れた誘電特性・耐熱性を引継いだ2官能性PPEオリゴマー（特願2001-196569）を合成し、さらに、これにラジカル重合性を付与したエポキシ（メタ）アクリレート体（特願2001-387968）、（メタ）アクリレート体（特願2002-053653）、多官能（メタ）アクリレート体（特願2002-216725、特願2002-227622）を合成した。さらなる鋭意検討を重ねた結果、2官能PPEのオリゴマー体（ $-(O-X-O)-$ が構造式（2）であり、 $-(Y-O)-$ が構造式（3）で定義される1種類の構造、または2種類以上の構造がランダムに配列したもの）にラジカル重合可能な（メタ）アクリレート基を2個以上導入し、水酸基を封鎖することにより、目的を満たすことを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、一般式（1）に表される（メタ）アクリレート化合物に関する。

【化 4】



【化 5】



(式中、R1,R2は水素原子またはメチル基を示す。R3,R4,R5は、同一または異なってもよく、炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。-(O-X-O)-は構造式(2)あるいは(3)で示され、構造式(2)のAは炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。構造式(2)はR6,R7,R12,R13は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R8,R9,R10,R11は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。構造式(3)の場合は、R14,R15,R16,R20,R21は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基であり、R17,R18,R19は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。-(Y-O)-は構造式(4)で定義される1種類の構造、または構造式(4)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R22,R23は、同一または異なってもよく、ハロゲン

原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R24,R25は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子を含むこともある。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0～30の整数を示す。c,dは、0または1の整数を示す。nは0から10の整数を示す。）

【 0 0 0 6 】

さらに本発明は前記（メタ）アクリレート化合物を含有する硬化性樹脂組成物に関し、さらには組成物を硬化してなる硬化物に関する。

【 0 0 0 7 】

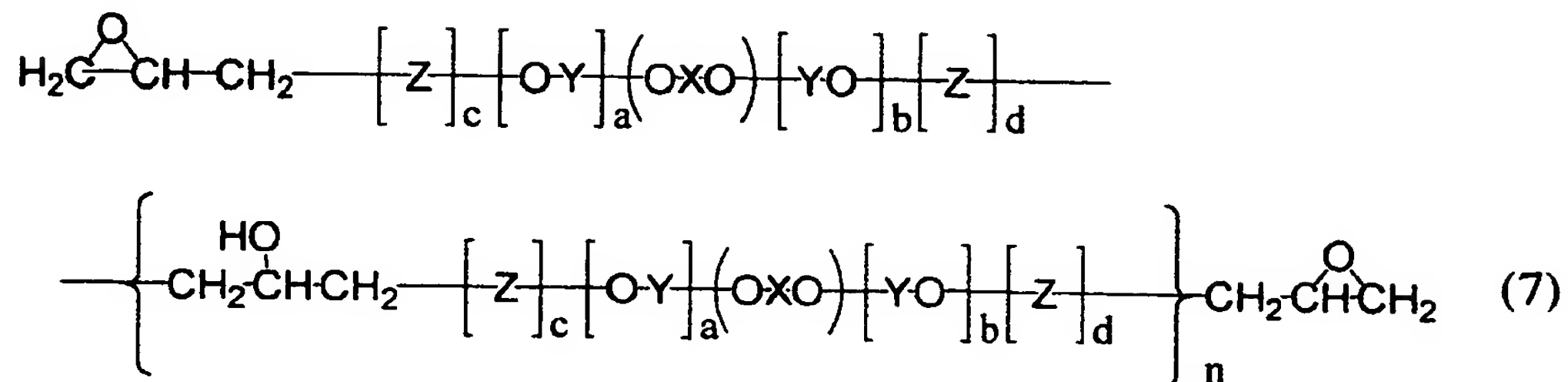
【発明実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

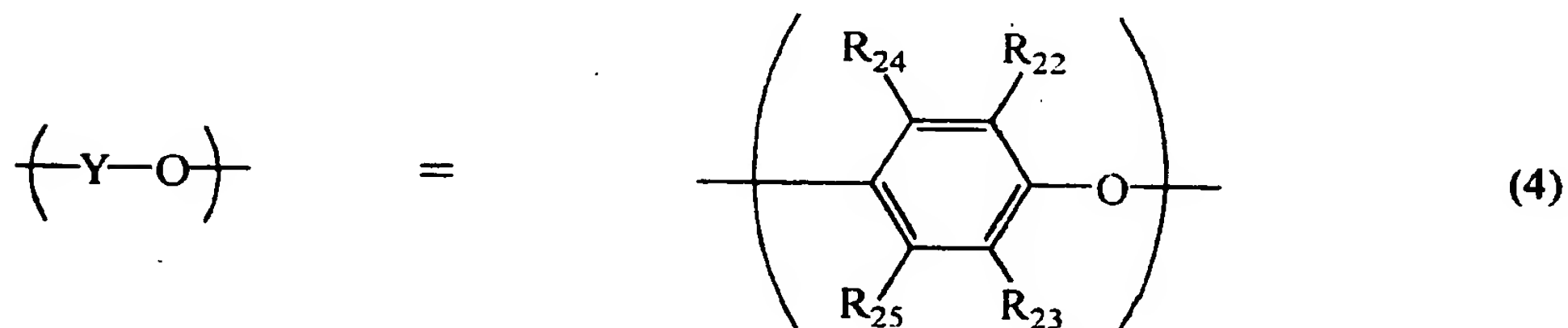
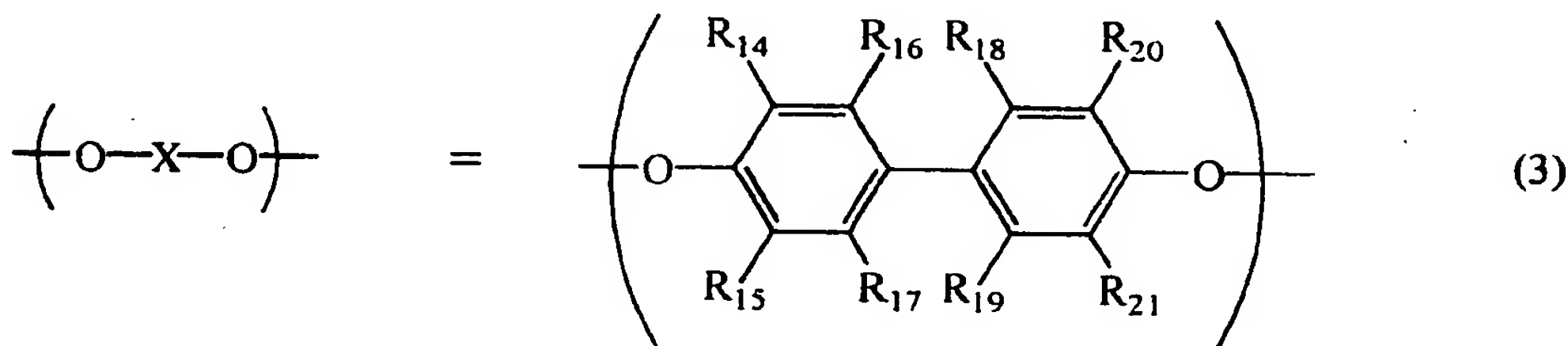
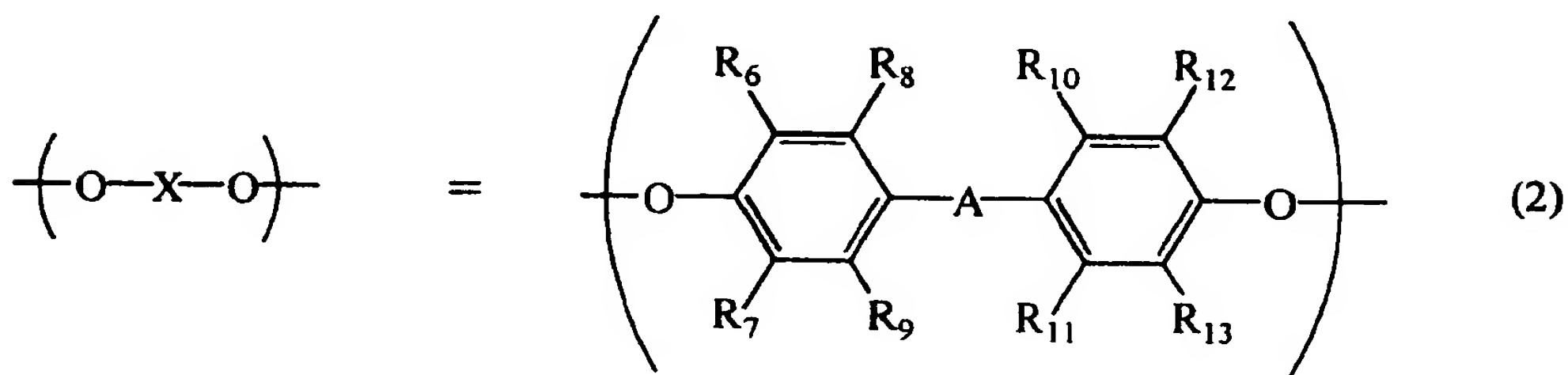
本発明の一般式（1）で示される（メタ）アクリレートの製法は、特に限定されず、如何なる方法で製造してもよい。例えば、一般式（7）で示される化合物に対して（メタ）アクリル酸または（メタ）アクリル酸誘導体を反応させることにより得ることができる。具体的には、始めに、一般式（7）でしめされる化合物と（メタ）アクリル酸を、例えば、トリエチルアミン、ジメチルブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン等のアミン類、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、ベンジルトリエチルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩、または第4級ホスホニウム塩、その他トリフェニルホスフィン等のホスフィン類や、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類を触媒として反応させる。次いで、得られた生成物に対してカルボン酸を、例えば、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸または硫酸等のエステル化触媒の存在下に、好ましくはトルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタンまたはこれらの混合物等の溶剤類の存在下に、好ましくは70℃～150℃の温度で反応させることにより、あるいはその酸ハロゲン化物を例えば有機アミン、水酸化ナトリウムまたは炭酸ナトリウムの存在下に、好ましくはトルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、塩化メチレン、クロロホルムまたはこれらの混合物等の溶

剤類の存在下に、 $-20^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度で反応させることにより目的の化合物を得ることができる。

【化 6】



【化 7】



(式中、 $-(\text{O-X-O})-$ は構造式(2)あるいは(3)で示され、構造式(2)のAは炭素数20以下の直鎖状あるいは、分岐状あるいは、環状の炭化水素である。構造式(2)は $\text{R}_6, \text{R}_7, \text{R}_{12}, \text{R}_{13}$ は、同一または異なってよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。 $\text{R}_8, \text{R}_9, \text{R}_{10}, \text{R}_{11}$ は、同一または異な

ってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。構造式(3)の場合は、R14,R15,R16,R20,R21は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基であり、R17,R18,R19は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。-(Y-0)-は構造式(4)で定義される1種類の構造、または構造式(4)で定義される2種類以上の構造がランダムに配列したものである。R22,R23は、同一または異なってもよく、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。R24,R25は、同一または異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子または炭素数6以下のアルキル基またはフェニル基である。Zは、炭素数1以上の有機基であり、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ハロゲン原子を含むこともある。a,bは、少なくともいずれか一方が0でない、0~30の整数を示す。c,dは、0または1の整数を示す。nは0から10の整数を示す。)

【0008】

一般式(7)で示される化合物は、例えば、特願2001-353194に記載の方法で得ることができる。

【0009】

次に、本発明の硬化性樹脂組成物について説明する。該硬化性樹脂組成物は、上述した本発明の(メタ)アクリレート化合物を含有することを特徴とするものであり、公知のエポキシ樹脂、オキセタン樹脂、重合可能な不飽和基を有する化合物、光および/または熱重合開始剤、光増感剤等を添加することも可能である。

【0010】

エポキシ樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、キシレンノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、脂環式エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂、特願2001-353194、特願2002-018508に示されるPPE骨格を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は1種あるい

は2種以上混合して用いられる。

【 0 0 1 1 】

オキセタン樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、オキセタン、2-メチルオキセタン、2,2-ジメチルオキセタン、3-メチルオキセタン、3,3-ジメチルオキセタン、等のアルキルオキセタン、3-メチル-3-メトキシメチルオキセタン、3,3'-ジ（トリフルオロメチル）パーフルオキセタン、2-クロロメチルオキセタン、3,3-ビス（クロロメチル）オキセタン、OXT-101（東亜合成製商品名）、OXT-121（東亜合成製商品名）等が挙げられる。これらのオキセタン樹脂は1種あるいは2種以上混合して用いられる。

【 0 0 1 2 】

本発明の硬化性樹脂組成物にエポキシ樹脂および/またはオキセタン樹脂を使用する場合にはエポキシ樹脂硬化剤および/またはオキセタン樹脂硬化剤を使用することができる。該エポキシ樹脂硬化剤としては、一般に公知のものが使用でき、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等のアミン化合物、ホスフィン系はホスホニウム系のリン化合物を挙げることができる。該オキセタン樹脂硬化剤としては公知のカチオン重合開始剤が使用できる。例えば、市販のものではサンエードSI-60L、サンエードSI-80L、サンエードSI-100L（三新化学工業製）、CI-2064（日本曹達製）、イルガキュア261（チバスペシャリティーケミカル製）、アデカオプトマーSP-170、アデカオプトマーSP-150（旭電化製）、サイラキュアーUVI-6990（UCC製）等が挙げられる。カチオン重合開始剤はエポキシ樹脂硬化剤としても使用できる。これらの硬化剤は1種あるいは2種以上組み合わせて使用される。

【 0 0 1 3 】

重合可能な不飽和基を有する化合物としては、一般に公知のものが使用できる。

例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の1価または多価アルコールの（メタ）アクリレート類、ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート、特願2001-387968、特願2002-038156に示されるPPE骨格を有するエポキシ（メタ）アクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート類、特願2002-053653、特願2002-055765、特願2002-216725、特願2002-227622に示されるPPE骨格を有する（メタ）アクリレート、ベンゾシクロブテン樹脂等が挙げられる。これらの重合可能な不飽和基を有する化合物は1種あるいは2種以上混合して用いられる。

【 0 0 1 4 】

光重合開始剤としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン類、ベンゾイルエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類、ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、 β -メトキシアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（-4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1等のアミノアセトフェノン類が挙げられる。これらの光重合開始剤は1種あるいは2種以上組み合わせて使用される。

【 0 0 1 5 】

さらに、これらの光重合開始剤と公知の光増感剤の1種または2種以上を組み合わせ使用できる。該光増感剤としては、例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等を挙げることができる。

【 0 0 1 6 】

熱重合開始剤としては、一般に公知のものが使用できる。例えば、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシカーボネート等の過酸化化物、およびアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

さらに本発明の硬化性樹脂組成物を製造する際には、必要に応じて、無機充填剤、着色顔料、消泡剤、表面調整剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、重合禁止剤、流動調整剤等の公知の添加剤を添加することができる。無機充填剤としては、例えば、天然シリカ、溶融シリカ、アモルファスシリカ等のシリカ類、ホワイトカーボン、チタンホワイト、アエロジル、アルミナ、タルク、天然マイカ、合成マイカ、カオリン、クレー、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、E-ガラス、A-ガラス、C-ガラス、L-ガラス、D-ガラス、S-ガラス、M-ガラスG20等が挙げられる。このようにして得られた硬化性樹脂組成物は、ソルダーレジスト組成物、ビルドアップ配線板材料、絶縁塗料、接着剤、印刷インキ、コーティング剤等の各種用途に有用である。

【 0 0 1 8 】

本発明の硬化物は、前述の方法で得られた本発明の硬化性樹脂組成物を、公知の方法、例えば、電子線、紫外線および熱による硬化方法に従って硬化することにより得られる。紫外線を用いて硬化を行う場合、紫外線の光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプあるいはメタルハライドランプ等が使用できる。

【 0 0 1 9 】

【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例に基づいてより更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。なお、数平均分子量及び重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により求めた。試料のGPC曲線と分子量校正曲線よりデータ処理を行った。分子量校正曲線は、標準ポリスチレンの分子量と溶出時間の関係を次の式に近似して分子量校

正曲線を得た。

$$\text{Log}M = A_0X^3 + A_1X^2 + A_2X + A_3 + A_4/X^2$$

ここで、M：分子量、X：溶出時間-19(分)、A：係数である。また、 ^1H -NMR分析により安息香酸由来のピークを7.4~8.2ppmに確認した。また、水酸基当量は2,6-ジメチルフェノールを標準物質として、溶媒に乾燥メチレンクロライドを使用してIR分析（液セル法；セル長=1mm）を行い、 $3,600\text{cm}^{-1}$ の吸収強度より求めた。

【 0 0 2 0 】

(実施例 1)

(2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の合成)

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12 Lの縦長反応器に CuBr_2 3.88g(17.4mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.75g(4.4mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン28.04g(277.6mmol)、トルエン 2,600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ2,300gのメタノールに溶解させたHMBP 129.32g(0.48 mol)、2,6-ジメチルフェノール292.19g(2.40mol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.51g(2.9mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン10.90g(108.0mmol)の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノール体のモル比率1:5)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム19.89g(52.3mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで50wt%に濃縮し、2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体「イ」を833.40g得た。このものの数平均分子量は930、重量平均分子量は1,460、水酸基当量が465であった。

【 0 0 2 1 】

(エポキシ体の合成)

攪拌装置、温度計、滴下漏斗のついた反応器を100℃まで加熱し、樹脂「イ」560 g(水酸基0.60mol)とエピクロロヒドリン1599gを仕込んだ。その後、ナトリウムエトキシドのエタノール溶液（20.7wt%；日本曹達（株）製）237.60g(0.72mol)

を滴下漏斗から、60分かけて滴下し、さらに滴下終了後5時間の攪拌を行った。その後、イオン交換水での水洗さらにはろ過を行い、生成塩と不純物を除去した。得られた溶液から過剰のエピクロロヒドリンを留去し、さらに減圧乾燥を行い、樹脂「ロ」を316.10g得た。樹脂ロは、IRの分析によりフェノール性水酸基の吸収ピーク(3600cm⁻¹)の消滅と、さらに¹H-NMRの分析によりグリシジルエーテル由来のピークの発現から、100%の官能基変換を確認した。樹脂「ロ」の数平均分子量は960、重量平均分子量は1205、エポキシ当量は520であった。

【 0 0 2 2 】

(エポキシアクリレート体の合成)

攪拌装置、温度計、還流管のついた反応器に樹脂「ロ」300.08 (0.58mol) g、アクリル酸49.89 g (0.69mol)、トルエン330.57 g、トリエチルアミン1.50 g、ハイドロキノンメチルエーテル0.30 gを仕込んだ。これを120℃に加熱、攪拌しながら反応させた。反応中、酸価測定を行い、酸価9mgKOH/gとなるまで反応を行った。120℃での攪拌時間は10時間であった。50wt%の樹脂「ハ」を得た。樹脂「ハ」の数平均分子量は1405、重量平均分子量は1995であった。

【 0 0 2 3 】

(アクリレート体の合成)

攪拌装置、温度計、滴下ロートのついた反応器に樹脂「ハ」120.05g(0.10mol)、トリエチルアミン15.30g(0.15mol)、塩化メチレン500 gを反応器に、ベンゾイルクロライド21.20 g (0.15mol)、塩化メチレン170 gを滴下ロートに仕込んだ。これを窒素下で0℃に冷却、攪拌状態で1時間かけてベンゾイルクロライドを滴下した後、室温に戻して攪拌を続けた。反応液をサンプリングしてNMR測定により反応を追跡した。2時間攪拌したところで反応が終了したため、0.1NHCl aqおよび純水で分液洗浄操作を行った。有機層を濃縮し、メタノール中に滴下して固形化を行い、濾過して固体を回収、減圧乾燥して樹脂「ニ」を59.07g得た。樹脂「ニ」の数平均分子量は1840、重量平均分子量は2425であった。IRの分析によりフェノール性水酸基及びアルコール性水酸基の吸収ピーク(3600cm⁻¹)の消滅と、¹H-NMRの分析により、安息香酸由来のピークを7.4~8.2ppmに確認し、100%の官能基変換を確認した。樹脂「ニ」10 gを150℃で溶融、脱気、成形し、200℃,6時間熱硬

化を行い、硬化物「ホ」を得た。

【 0 0 2 4 】

樹脂「ニ」6gをカルピトールアセテート4gに溶解し、ダロキュア1173（チバス ペシャリティケミカルズ製、光重合開始剤）0.6gを添加した樹脂組成物へをスクリーニング印刷機で銅張積層板上に塗布し、送風乾燥機で80℃60分乾燥した後、パターンフィルムを当て、UV照射装置（アイグラフィックス製：UB0151、光源：メタルハライドランプ）を用いて1500mJ露光した。露光後、メチルエチルケトンで現像したところ、未露光部のみがメチルエチルケトンに溶解し樹脂硬化物への現像パターンが得られた。

【 0 0 2 5 】

（実施例2）

（2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体の合成）

攪拌装置、温度計、空気導入管、じゃま板のついた12Lの縦長反応器にCuBr₂ 2.77g(12.5mmol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.54g(3.1mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン20.03g(198.3mmol)、トルエン 2,600gを仕込み、反応温度40℃にて攪拌を行い、あらかじめ2,300gのメタノールに溶解させたフェノール4,4'-シクロヘキシリデンビス(2,6-ジメチルフェノール)155.18g(0.48mol)、2,6-ジメチルフェノール175.31g(1.44mol)、N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン0.36g(2.1mmol)、*n*-ブチルジメチルアミン7.79g(77.1mmol)、の混合溶液(構造式(2)で表される2価のフェノール体と構造式(3)で表される1価のフェノールのモル比率1:3)を、窒素と空気とを混合して酸素濃度8%に調整した混合ガスを5.2 L/minの流速でバブリングを行いながら230分かけて滴下し、攪拌を行った。滴下終了後、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム14.20g(37.4mmol)を溶解した水1,500gを加え、反応を停止した。水層と有機層を分液し、有機層を1Nの塩酸水溶液、次いで純水で洗浄した。得られた溶液をエバポレーターで50wt%に濃縮し、2官能性フェニレンエーテルオリゴマー体「ヘ」を655.22g（50wt%トルエン溶液）を得た。このものの数平均分子量は655、重量平均分子量は940、水酸基当量が335であった。

【 0 0 2 6 】

（エポキシ体の合成）

攪拌装置、温度計、滴下漏斗のついた反応器を100℃まで加熱し、樹脂「へ」560 g(水酸基0.84mol)とエピクロロヒドリン2219.8gを仕込んだ。その後、ナトリウムエトキシドのエタノール溶液(20.7wt%; 日本曹達(株)製) 329.80 g(1.00mol)を滴下漏斗から、60分かけて滴下し、さらに滴下終了後5時間の攪拌を行った。その後、イオン交換水での水洗さらにはろ過を行い、生成塩と不純物を除去した。得られた溶液から過剰のエピクロロヒドリンを留去し、さらに減圧乾燥を行い、樹脂「ト」を327.90g得た。樹脂「ト」は、IRの分析によりフェノール性水酸基の吸収ピーク(3600cm⁻¹)の消滅と、さらに¹H-NMRの分析によりグリシジルエーテル由来のピークの発現から、100%の官能基変換を確認した。樹脂「ト」の数平均分子量は710、重量平均分子量は915、エポキシ当量は370であった。

【 0 0 2 7 】

(エポキシアクリレート体の合成)

攪拌装置、温度計、還流管のついた反応器に樹脂「ト」300.03g(0.81mol)、アクリル酸70.11 g(0.97mol)、トルエン344.43 g、トリエチルアミン1.50 g、ヒドロキノンメチルエーテル0.30 gを仕込んだ。これを120℃に加熱、攪拌しながら反応させた。反応中、酸価測定を行い、酸価12mgKOH/gとなるまで反応を行った。120℃での攪拌時間は10時間であった。50wt%の樹脂「チ」を得た。樹脂「チ」の数平均分子量は1135、重量平均分子量は1550であった。

【 0 0 2 8 】

(アクリレート体の合成)

攪拌装置、温度計、滴下ロートのついた反応器に樹脂「チ」120.03g(0.14mol)、トリエチルアミン20.60g(0.20mol)、塩化メチレン500 gを反応器に、ベンゾイルクロライド28.690 g(0.20mol)、塩化メチレン200 gを滴下ロートに仕込んだ。これを窒素下で0℃に冷却、攪拌状態で1時間かけてベンゾイルクロライドを滴下した後、室温に戻して攪拌を続けた。反応液をサンプリングして¹H-NMR測定により反応を追跡した。2時間攪拌したところで反応が終了したため、0.1NHCl aqおよび純水で分液洗浄操作を行った。有機層を濃縮し、メタノール中に滴下して固形化を行い、濾過して固体を回収、減圧乾燥して樹脂「リ」を62.65g得た。樹脂「リ」の数平均分子量は1600、重量平均分子量は2050であった。IRの分析によりフェ

ノール性水酸基及びアルコール性水酸基の吸収ピーク (3600cm^{-1}) の消滅と、 $^1\text{H-NMR}$ の分析により、安息香酸由来のピークを $7.4\sim 8.2\text{ppm}$ に確認し、100% の官能基変換を確認した。樹脂「リ」10 g を 150°C で溶融、脱気、成形し、 200°C , 6時間熱硬化を行い、硬化物「ヌ」を得た。

【 0 0 2 9 】

樹脂「リ」6 g をカルビトールアセテート4 g に溶解し、ダロキュア1173 (チバスペシャリティケミカルズ製、光重合開始剤) 0.6g を添加した樹脂組成物へをスクリーン印刷機で銅張積層板上に塗布し、送風乾燥機で 80°C 60分乾燥した後、パターンフィルムを当て、UV照射装置 (アイグラフィックス製: UB0151、光源: メタルハライドランプ) を用いて1500mJ露光した。露光後、メチルエチルケトンで現像したところ、未露光部のみがメチルエチルケトンに溶解し樹脂硬化物への現像パターンが得られた。

【 0 0 3 0 】

(比較例1)

ビスフェノールA型エポキシアクリレート (SP4509: 昭和高分子製) 10 g を 120°C で溶融、脱気、成形し、 200°C , 6時間熱硬化を行い、硬化物「ル」を得た。

(比較例2)

ノボラック型エポキシアクリレート (SP4010: 昭和高分子製) 10 g を 120°C で溶融、脱気、成形し、 200°C , 6時間熱硬化を行い、硬化物「ヲ」を得た。

【 0 0 3 1 】

実施例1、2、比較例1、2で得られた硬化物の特性を以下の方法により評価した。

ガラス転移温度 (T_g) : 動的粘弾性測定 (DMA) により求めた。振動周波数10Hzで測定を行った。

誘電率、誘電正接: 空洞共振振動法により求めた。

【 0 0 3 2 】

以上の物性の評価結果を表1に示す。

【表 1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
硬化物	硬化物「ホ」	硬化物「ヌ」	硬化物「ル」	硬化物「ヲ」
T _g (°C)	175	160	140	142
誘電率 (1GHz)	2.65	2.66	3.31	3.1
誘電正接 (1GHz)	0.008	0.009	0.052	0.032

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】

本発明の（メタ）アクリレート化合物は、ビスフェノールA型エポキシアクリレートやノボラック型エポキシアクリレートと比べて高いガラス転移温度を有し、低誘電率、低誘電正接であることから高機能性高分子材料として極めて有用であり、熱的、電氣的に優れた材料として各種コーティング剤、UV塗料、接着剤、レジスト、ビルドアップ配線板材料などの幅広い用途に使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱および光で硬化でき、硬化物が優れた耐熱性を有し、低誘電率、低誘電正接である（メタ）アクリレート樹脂を得る。

【解決手段】 2官能PPEオリゴマーの（メタ）エポキシアクリレート樹脂の水酸基を封鎖することにより、PPEの優れた性質を受け継いだ低誘電率、低誘電正接で、優れた耐熱性を有する（メタ）アクリレート樹脂を得ることができた。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 4 6 6]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 7 月 2 6 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社